

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 8 月 11 日 (11.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/073334 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C09J 171/00, 201/10, 11/06
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001026
- (22) 国際出願日: 2005 年 1 月 26 日 (26.01.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-024173 2004 年 1 月 30 日 (30.01.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目 2 番 4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上田 和彦 (UEDA, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒6550872 兵庫県神戸市垂水区塩屋町 6-3 1-1 7 Hyogo (JP). 岩切 浩 (IWAKIRI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒6512277 兵庫県神戸市西区美賀多台 2-9-4 Hyogo (JP).
- (74) 共通の代表者: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目 2 番 4 号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PRESSURE SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 粘着剤組成物

(57) Abstract: A pressure sensitive adhesive composition which comprises (A) an organic polymer containing a hydrolyzable silyl group which has 1.3 or more pieces of a hydrolyzable silyl group in one molecule thereof and has a number average molecular weight of 15,000 to 100,000, (B) an organic polymer containing a hydrolyzable silyl group which has 0.3 to 1.3 pieces of a hydrolyzable silyl group in one molecule thereof, has a number average molecular weight of 500 to 15,000, and has a main chain consisting essentially of a recurring unit represented by the general formula: $-R^1-O-$ [wherein R^1 represents a divalent alkylene group] and (C) a tackifier resin. The above pressure sensitive adhesive composition can be applied in a state wherein no organic solvent is contained and also exhibits excellent adhesive characteristics.

(57) 要約: 本発明の課題は、有機溶剤を使用しないで塗布可能であり、かつ、優れた粘着特性を有する粘着剤組成物を提供することである。(A) 1 分子中に少なくとも 1.3 個以上の加水分解性シリル基を有する数平均分子量 15000~100000 の加水分解性シリル基含有有機重合体、(B) 1 分子中に 0.3~1.3 個の加水分解性シリル基を有する数平均分子量 500~15000 の主鎖が本質的に一般式 $-R^1-O-$ (R^1 は 2 価のアルキレン基) で示される繰り返し単位からなる加水分解性シリル基含有有機重合体、(C) 粘着付与樹脂を必須成分としてなる粘着剤組成物により上記の課題を解決することができる。



WO 2005/073334 A1

明 細 書

粘着剤組成物

技術分野

- [0001] 本発明は粘着剤組成物に関する。さらに詳しくは、(A)1分子中に少なくとも1.3個の加水分解性シリル基を有する数平均分子量15000～100000の加水分解性シリル基含有有機重合体、(B)1分子中に0.3～1.3個の加水分解性シリル基を有する数平均分子量500～15000である加水分解性シリル基含有ポリエーテル系重合体、(C)粘着付与樹脂を必須成分としてなる粘着剤組成物に関する。

背景技術

- [0002] これまで、硬化性の重合体に粘着付与樹脂を配合させてなる粘着剤組成物がよく知られている。
- [0003] このような硬化性の重合体の中で、加水分解性シリル基を含有するオキシアルキレン系重合体と粘着付与樹脂よりなる粘着剤組成物は、有機溶剤を全く使用しないか、もしくはほとんど使用しないで塗布可能であるため、環境に悪影響を及ぼさない粘着剤組成物として提案されている(例えば、特許文献1参照)。しかしながら、上記粘着剤組成物は粘着力が不十分であり、粘着力を高めるために粘着付与樹脂を多量に配合すると組成物の粘度が非常に高くなり、溶剤を多量に使用する必要があった。
- [0004] 一方、加水分解性シリル基を含有する高分子量重合体と加水分解性シリル基を含有する低分子化合物を含有する硬化性組成物が提案されている(例えば、特許文献2参照)。この硬化性組成物は、柔軟性を低下させることなく組成物の粘度を低下させ、かつ、使用部位周辺の汚染や接着性への悪影響を防ぐ効果が知られているが、粘着剤に用いることは開示されていない。

特許文献1:特開昭59-71377号公報

特許文献2:特開平5-59267号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、溶剤を全く使用しないか、もしくはほとんど使用することなく塗布可能であって、かつ、優れた粘着特性を有する粘着剤組成物を提供することを目的とする。
課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは種々検討を行った結果、
下記の成分(A)、成分(B)および成分(C)
(A) 1分子中に少なくとも1.3個の加水分解性シリル基を有する数平均分子量15000～100000の加水分解性シリル基含有有機重合体、
(B) 1分子中に0.3～1.3個の加水分解性シリル基を有する数平均分子量500～15000である加水分解性シリル基含有ポリエーテル系重合体、
(C) 粘着付与樹脂
を含有する粘着剤組成物が、溶剤を全く使用しないか、ほとんど使用することなく塗布可能であり、硬化後に優れた粘着力を発現することを見出し本発明の完成に至った。

発明の効果

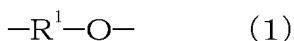
[0007] 本発明の粘着剤組成物は、有機溶剤を全く使用しないか、ほとんど使用することなく塗布可能であり、かつ、優れた粘着特性を有する。

発明を実施するための最良の形態

[0008] 本発明の(A)成分である、1分子中に少なくとも1.3個の加水分解性シリル基を有する有機重合体としては特に制限はなく、例えばその主鎖骨格は一般に知られているオキシアルキレン系重合体、(メタ)アクリル酸アルキルエステル系重合体、飽和炭化水素系重合体、ポリエステル系重合体等の有機重合体を使用することができる。低温特性、可とう性、その他成分への相溶性の良さから、オキシアルキレン系重合体が特に好ましいので、以下の重合体(A)の説明では、代表例としてオキシアルキレン系重合体を主鎖骨格とするものについて記述する。

[0009] オキシアルキレン系重合体とは、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する重合体である。

一般式(1):



(式中、 R^1 は2価のアルキレン基)

一般式(1)における R^1 は、炭素数1から14の、さらには2から4の、直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基が好ましい。一般式(1)で示される繰り返し単位的具体例としては、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 等が挙げられる。オキシアルキレン系重合体の主鎖骨格は、1種類だけの繰り返し単位からなってもよいし、2種類以上の繰り返し単位からなってもよい。特に、原料入手性、作業性の点から、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ を主な繰り返し単位とする重合体が好ましい。また、重合体の主鎖にはオキシアルキレン基以外の繰り返し単位が含まれていてもよい。この場合、重合体中のオキシアルキレン単位の総和は、80重量%以上、特に90重量%以上が好ましい。

[0010] 本発明の(B)成分である1分子中に0.3～1.3個の加水分解性シリル基を有する主鎖が本質的に一般式 $-\text{R}^1-\text{O}-$ (R^1 は2価のアルキレン基)で示される繰り返し単位からなる加水分解性シリル基含有有機重合体における R^1 についても上記と同様である。

[0011] (A)成分および(B)成分の重合体は、直鎖状の重合体でも分岐を有する重合体でもよく、また、その混合物でもよい。ただし、良好な剥離物性を得るためには、重合体中の50重量%以上が直鎖状の重合体であることが好ましい。

[0012] (A)成分の重合体の分子量は、数平均分子量で15000～100000が好ましく、20000～50000がさらに好ましい。数平均分子量が15000未満のものでは、得られる粘着剤組成物が固くなり、良好な粘着特性が得られない。逆に数平均分子量が100000を越えると高粘度になりすぎて作業性が著しく低下するため好ましくない。数平均分子量は、各種の方法で測定可能であるが、通常、オキシアルキレン系重合体の末端基分析からの換算や、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)法での測定が一般的である。なお、本明細書においては、用語「分子量」はゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)法によって求められる分子量を指す。

[0013] 一方、(B)成分の加水分解性シリル基含有有機重合体の分子量は500～15000が好ましく、1500～12000が特に好ましい。最も好ましい分子量は3000～10000である。この重合体(B)の分子量が15000以上になると粘着剤組成物の粘度が充分

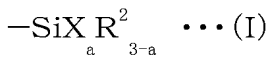
には低くならなくなる虞がある。

- [0014] 本発明で(A)成分として好ましく用いられるオキシアルキレン系重合体を主鎖骨格とする加水分解性シリル基含有有機重合体および(B)成分である一般式 $\text{R}^1\text{--O--}$ (R^1 は2価のアルキレン基)で示される繰り返し単位からなる加水分解性シリル基含有有機重合体は、末端に水酸基を持つポリエーテル、ポリオールとして知られるオキシアルキレン系重合体に適当な方法で加水分解性シリル基を導入することによって得られる。
- [0015] このような重合体の製造方法は、例えば特開平3-72527号、特開平3-47825号、特開平3-79627号、特公昭46-30711号、特公昭45-36319号、特公昭46-17553号各公報等に提案されている。
- [0016] その際、主鎖骨格となるオキシアルキレン系重合体は、アルカリ金属触媒、金属ポルフィリン触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、フォスファゼン触媒などの触媒の存在下少なくとも1個の水酸基を有するヒドロキシ化合物などの開始剤にアルキレンオキシドなどのモノエポキシドなどを反応させて製造することができる。これらの中で特に好ましい製造方法は、複合金属シアン化物錯体触媒、フォスファゼン触媒を用いて製造する方法である。これらの特に好ましい方法によれば、高分子量のオキシアルキレン系重合体を容易に得ることができ、しかも、得られた重合体は分子量分布が狭いために分子量のわりに粘度が低く、かつ色相に問題がないからである。また、比較的低分子量のオキシアルキレン系重合体でもよい場合には、アルカリ金属触媒を用いて製造したオキシアルキレン系重合体にジハロゲン化化合物を反応させて分子量増大反応を行ってオキシアルキレン系重合体を得てもよい。
- [0017] モノエポキシドの開環重合の開始剤に使用するヒドロキシ化合物の官能基数は2以上が好ましく、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトールの他にPPG、PPT(ポリオキシプロピレントリオール)等の使用が挙げられる。
- [0018] 開始剤に使用されるポリエーテルとしては、具体的にはポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシヘキシレン、ポリオキシテトラメチレンおよびこれらの共重合物があげられる。
- [0019] 特に好ましいポリエーテルはポリオキシプロピレンジオールとポリオキシプロピレント

リオール、アリル末端ポリオキシプロピレン、メタリル末端ポリオキシプロピレンなどである。

[0020] 本発明でいう加水分解性シリル基とは、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基のことである。

[0021] 例えば、下記一般式(I)で表されるシリル基は代表的な加水分解性シリル基であるが、本発明でいう加水分解性シリル基はこのもののみに限定されるわけではない。



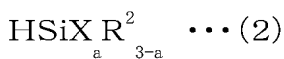
式中 R^2 は炭素数1〜20の置換、もしくは非置換の1価の有機基であり、好ましくは炭素数8以下のアルキル基、フェニル基やフルオロアルキル基である。特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等である。

[0022] Xは加水分解性基であり、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基、酸アミド基、ハイドライド基などがある。

[0023] これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、特に4以下が好ましい。好ましい加水分解性基は炭素数4以下の低級アルコキシ基、特にメトキシ基やエトキシ基、プロポキシ基、プロペニルオキシ基等が例示できる。aは1、2または3であり、特に2または3であることが好ましい。

[0024] 一般式(I)で示されるケイ素基をオキシアルキレン系重合体へ導入する方法は特に限定されないが、例えば以下の方法で導入することができる。

[0025] (α)水酸基などの官能基を有するオキシアルキレン系重合体にオレフィン基を導入した後、一般式(2)で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法。

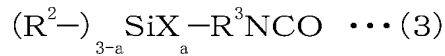


(式中 R^2 、X、aは前記に同じ)

ここでオレフィン基を導入する方法としては、不飽和基及び水酸基と反応しうる官能基を併有する化合物をオキシアルキレン系重合体の水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などにより結合させる方法、あるいはアルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどのオレフィ

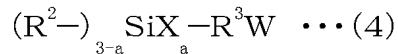
ン基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることによりオレフィン基を導入する方法などが挙げられる。

- [0026] β) イソシアネート化合物と反応しうる官能基を有するオキシアルキレン系重合体に一般式(3)で表される化合物を反応させる方法。



(式中 R^2 、 X 、 a は前記に同じ。 R^3 は炭素数1〜17の2価の炭化水素基。)

(γ) イソシアネート化合物と反応しうる官能基を有するオキシアルキレン系重合体にトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基を導入した後、該イソシアネート基に一般式(4)で表されるケイ素化合物の W 基を反応させる方法。



(式中 R^2 、 R^3 、 X 、 a は前記に同じ。 W は水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれた活性水素含有基。)

(δ) オレフィン基が導入可能な官能基を有するオキシアルキレン系重合体にオレフィン基を導入し、そのオレフィン基と、 W がメルカプト基である一般式(4)で表されるケイ素化合物を反応させる方法。

- [0027] 本発明の(A)成分である加水分解性シリル基を有する有機重合体は、1分子中に加水分解性シリル基を1.3〜5個含有することが好ましく、1.4〜3個が特に好ましい。

- [0028] (A)成分の1分子中の加水分解性シリル基が1.3個未満では、粘着剤に不可欠な十分な硬化速度が得られない。逆に、5個以上では粘着剤組成物が固くなり、良好な粘着物性が得られない。

- [0029] 本発明の(B)成分の1分子中の加水分解性シリル基の数は0.3〜1.3(未満)が好ましく0.4〜1.2(以下)が特に好ましい。

- [0030] (B)成分の1分子中の加水分解性シリル基数が0.3未満の場合は該化合物が可塑剂的に働き、良好な粘着特性を得られない虞がある。また、1.3以上の場合は粘着剤組成物の柔軟性が損なわれて良好な粘着特性を得られない虞がある。

- [0031] 本発明の(A)成分100重量部に対する(B)成分の配合量は1〜200重量部が好ま

しく、1ー100重量部が特に好ましい。

[0032] 本発明の(C)成分である粘着付与樹脂としては、例えば、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、石油樹脂、ロジンエステル等が例示される。これらは単独で使用しても良く、必要に応じて2種類以上を混合して使用しても良い。

[0033] 本発明の(C)成分の好ましい配合量は、(A)成分と(B)成分の合計量100重量部に対して、5ー150重量部である。さらに好ましくは10ー120重量部である。30ー100重量部が特に好ましい。5重量部未満では粘着性に劣る組成物となる虞があり、また150重量部を越えると、加水分解性シリル基含有有機重合体の持つ良好な各種被着体への親和性、親水性、化学的安定性等の特性が損なわれる虞がある。

[0034] 本発明の粘着剤組成物の調整法には特に限定はなく、例えば上記した成分を配合し、ミキサー、ロール、ニーダーなどを用いて常温または加熱下で混練したり、適した溶剤を少量使用して成分を溶解させ、混合したりするなどの通常の方法を用いることができる。

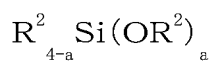
[0035] 本発明の粘着剤組成物では、公知の種々の硬化触媒、充填剤、各種添加剤を含むことができる。

[0036] 硬化触媒には、従来公知のものを広く使用することができる。その具体例としては、チタンテトラブトキンド、テトラプロピルチタネート、チタンテトラアセチルアセトナート、チタンアセトアセテートなどのチタン化合物；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズフタレート、ジブチルスズジオクテート、ジブチルスズジエチルヘキサノレート、ジブチルスズジメチルマレエート、ジブチルスズジエチルマレエート、ジブチルスズジブチルマレエート、ジブチルスズジオクチルマレエート、ジブチルスズジトリデシルマレエート、ジブチルスズジベンジルマレエート、ジブチルスズジアセテート、ジオクチルスズジエチルマレエート、ジオクチルスズジオクチルマレエート、ジブチルスズジメトキシaid、ジブチルスズジノニルフェノキサイド、ジブチルスズオキシaid、ジブチルスズジアセチルアセトナート、ジブチルスズジエチルアセトアセトナート、ジブチルスズオキシaidとフタル酸エステルとの反応物等の4価のスズ化合物；オクチル酸スズ、ナフテン酸スズ、ステアリン酸スズ、バーサチック酸スズなどの2価のスズ化合物；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトア

セテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどの有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナートなどのジルコニウム化合物類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7 (DBU)などのアミン系化合物、あるいはこれらアミン系化合物のカルボン酸などとの塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物；γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノ基を有するシランカップリング剤；などのシラノール縮合触媒、さらには他の酸性触媒、塩基性触媒などの公知のシラノール縮合触媒等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種類以上併用してもよい。

[0037] これらの硬化触媒を使用する場合の使用量は、有機重合体(A)と有機重合体(B)の合計量100重量部に対して、0. 1〜20重量部程度が好ましい。硬化触媒の使用量が少なすぎると、硬化速度が遅くなり、また硬化反応が十分に進行しにくくなる虞がある。一方、硬化触媒の使用量が多すぎると、硬化時に局部的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化物が得られない虞がある。

[0038] 本発明の硬化性組成物においては、縮合触媒の活性をより高めるために、下記一般式



(式中、 R^2 、 a は前記に同じ。)で示されるケイ素化合物を添加しても構わない。そのようなケイ素化合物としては、限定はされないが、フェニルトリメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン等の一般式中のSi原子に直結するRの少なくとも1個が、炭素数6〜20のアリール基であるものが、組成物の硬化反

応を加速する効果が大きいために好ましい。特に、ジフェニルジメトキシシランやジフェニルジエトキシシランは、安価であり、入手が容易であるために特に好ましい。

[0039] このケイ素化合物を用いる場合には、その配合量は重合体(A)と重合体(B)の合計量100重量部に対して0.01〜20重量部程度が好ましく、0.1〜10重量部が更に好ましい。ケイ素化合物の配合量がこの範囲を下回ると硬化反応を加速する効果が小さくなる場合がある。一方、ケイ素化合物の配合量がこの範囲を上回ると、硬化物の硬度や引張強度が低下することがある。

[0040] 本発明の組成物には、シランカップリング剤、シランカップリング剤の反応物、またはシランカップリング剤以外の化合物を接着性付与剤として添加することができる。シランカップリング剤の具体例としては、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基含有シラン類； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類； β -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 β -カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N- β -(カルボキシメチル)アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン

、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類； γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類；トリス(トリメトキシシリル)イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類等を挙げることができる。また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。本発明にシランカップリング剤を用いる場合には、通常、重合体(A)と重合体(B)の合計量100重量部に対して、0.1〜20重量部の範囲でシランカップリング剤が使用される。特に、0.5〜10重量部の範囲が好ましい。

[0041] 次に、本発明の粘着剤組成物による粘着製品の製造方法を製造プロセスの例を挙げて説明する。ただし、基本的な製造方法は、支持体に粘着剤組成物を塗布し熱硬化させる方法であり、以下の例に限定されるものではない。

[0042] 支持体上にコーターで本発明の粘着剤組成物を塗布し、これを加熱硬化させて粘着製品を得る。支持体としては、合成樹脂製又は変成天然物製のフィルム、紙、あらゆる種類の布、金属箔等を用いることができる。支持体の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリウレタン、セロハン、含浸紙、コート紙、上質紙、クラフト紙、布、アセテート布、不織布、ガラス布、金属箔が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。これらはそれぞれ単独で用いてもよいし、少なくとも2種以上を積層して用いてもよい。

[0043] 塗布は、支持体に直接塗布する方法、または離形紙に塗布し硬化後、基材に転写する方法のいずれもが適用可能である。

[0044] 支持体や離形紙等への塗工性を確保するためには、ハジキ防止剤や離形性促進剤等の添加物を入れることが有効である。ハジキ防止剤、離形性促進剤としては、シリコーン系、アクリル系、フッ素系等が使用できる。

[0045] 離形紙に塗布し硬化後、基材に転写する方法の場合の離形紙としては、シリコーン系、オレフィン系、フッ素系等の離形剤を塗布したものを使用することができ、コストや剥離性の確保の面から、オレフィン系や無溶剤シリコーン系の離形剤の使用が特に

好ましい。

[0046] 熱硬化させる方法は特に限定されない。その温度は、使用する重合体及び添加される化合物等の種類により異なるが、通常50℃～180℃の範囲内が好ましい。硬化時間は、使用する重合体、添加される化合物、反応温度等により異なるが、通常0.1分～24時間、好ましくは1分～10時間、さらに好ましくは1分～1時間の範囲内である。

[0047] 本発明の粘着剤組成物は、事務一般用、紙オムツ用、PPフィルム接着用、再剥離用、一般包装用、電気用、固定用の各種粘着製品用途に使用可能である。本発明の粘着剤組成物を用いた粘着製品は、包装用粘着テープ、事務用粘着テープ、塗装マスキング用テープ、電気絶縁用粘着テープ、結束用粘着テープ、保護用粘着テープ、識別・装飾用粘着テープ及びシート、スポーツテープ、両面粘着テープ、電磁波障害対策フィルム及びテープ、再剥離フィルム及びテープ、化粧板フィルム、半導体チップ搬送用テープ、マーキングフィルム、深絞り加工用保護フィルム、ガラス飛散防止フィルム、発泡粘着テープ、防水・止水テープ、防食用粘着テープ、表面保護用粘着テープ、ダイシング用粘着テープ、バックグランド用粘着テープ、印刷用粘着シート、粘着ラベル等に使用できる。

[0048] 上記の粘着製品化に際しては、これら用途に合わせて、薬剤や電磁波吸収材料、光吸収剤、発泡成分等を添加することができる。

実施例

[0049] 次に実施例により本発明の組成物を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0050] (製造例1)

ニューポールLB285(商品名:三洋化成工業株式会社製、ポリオキシプロピレンモノブチルエーテル、数平均分子量1200)を開始剤として、ヘキサシアノコバルト酸亜鉛グライム錯体を用いて、プロピレンオキシドを重合することにより、GPC測定(ポリスチレン換算)数平均分子量4300のポリオキシプロピレンモノオールを製造し、次いで末端水酸基をメタルオキシ化した。さらに塩化アリルを反応させ、末端に不飽和基を導入した後、メチルジメトキシシランを反応させ、片末端に1個のメチルジメトキシシリ

ル基を有する重合体(B-1)を得た。(B-1)の粘度(23℃:B型粘度計)は0.6Pa・sであった。

[0051] (製造例2)

アクトコールP-23(三井武田株式会社製、ポリオキシプロピレングリコール)の末端水酸基をメタルオキシ化した。さらに塩化アリルを反応させ、末端に不飽和基を導入した後、メチルジメトキシシランを末端基に対して0.5当量反応させ、末端にメチルジメトキシシリル基を有するGPC測定(ポリスチレン換算)数平均分子量4000の重合体(B-2)を得た。(B-2)の粘度(23℃:B型粘度計)は0.6Pa・sであった。

[0052] (製造例3)

アクトコールP-23を開始剤として、ヘキサシアノコバルト酸亜鉛グライム錯体を用いて、プロピレンオキシドを重合することにより、GPC測定(ポリスチレン換算)数平均分子量31000のポリオキシプロピレングリコールを製造し、次いで末端水酸基をメタルオキシ化した。さらに塩化アリルを反応させ、全末端に不飽和基を導入した後、メチルジメトキシシランを不飽和基に対して0.75当量反応させ、末端にメチルジメトキシシリル基を有する重合体(A-1)を得た。(A-1)の粘度(23℃:B型粘度計)は46.8Pa・sであった。

[0053] (製造例4)

アクトコールP-23を開始剤として、ヘキサシアノコバルト酸亜鉛グライム錯体を用いて、プロピレンオキシドを重合することにより、GPC測定(ポリスチレン換算)数平均分子量26000のポリオキシプロピレングリコールを製造し、次いでγ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン(日本ユニカー社製Y-5187)を全末端基に対して0.85当量反応させ、末端にトリメトキシシリル基を有する重合体(A-2)を得た。(A-2)の粘度(23℃:B型粘度計)は48.5Pa・sであった。

[0054] (製造例5)

アクトコールP-23を開始剤として、ヘキサシアノコバルト酸亜鉛グライム錯体を用いて、プロピレンオキシドを重合することにより、GPC測定(ポリスチレン換算)数平均分子量10800のポリオキシプロピレングリコールを製造し、次いで末端水酸基をメタルオキシ化した。さらに塩化アリルを反応させ、全末端に不飽和基を導入した後、メチ

ルジメトキシシランを不飽和基に対して0.75当量反応させ、末端にメチルジメトキシシリル基を有する重合体(A-3)を得た。(A-3)の粘度(23℃:B型粘度計)は5.9Pa・sであった。

[0055] (製造例6)

重合体(A-1)100重量部に重合体(B-1)を30重量部混合し重合体混合物(D-1)を得た。重合体混合物(D-1)100重量部にYSポリスターS145(ヤスハラケミカル社製、テルペンフェノール樹脂)を50重量部混合し、粘着剤組成物(E-1)を得た。粘着剤組成物(E-1)の粘度(23℃:B型粘度計)は280.2Pa・sであった。

[0056] (製造例7)

重合体(A-1)100重量部に重合体(B-2)を40重量部混合し重合体混合物(D-2)を得た。重合体混合物(D-2)100重量部にYSポリスターS145を50重量部混合し、粘着剤組成物(E-2)を得た。粘着剤組成物(E-2)の粘度(23℃:B型粘度計)は225.6Pa・sであった。

[0057] (製造例8)

重合体(A-2)100重量部に重合体(B-1)を40重量部混合し重合体混合物(D-3)を得た。重合体混合物(D-3)100重量部にYSポリスターS145を50重量部混合し、粘着剤組成物(E-3)を得た。粘着剤組成物(E-3)の粘度(23℃:B型粘度計)は232.2Pa・sであった。

[0058] (製造例9)

重合体(A-1)100重量部にアクトコールP-23を30重量部混合し重合体混合物(D-4)を得た。重合体混合物(D-4)100重量部にYSポリスターS145(ヤスハラケミカル社製、テルペンフェノール樹脂)50重量部を混合し、粘着剤組成物(E-4)を得た。粘着剤組成物(E-4)の粘度(23℃:B型粘度計)は279.5Pa・sであった。

[0059] (製造例10)

重合体(A-1)100重量部にYSポリスターS145を100重量部混合し、粘着剤組成物(E-5)を得た。粘着剤組成物(E-5)の粘度(23℃:B型粘度計)は918.4Pa・sであった。

[0060] (製造例11)

重合体(A-3)100重量部にYSポリスターS145を80重量部混合し、粘着剤組成物(E-6)を得た。粘着剤組成物(E-6)の粘度(23℃:B型粘度計)は290.4Pa・sであった。

[0061] (実施例1)

製造例6で得た粘着剤組成物(E-1)にオルガチックスTC-100(マツモト交商社製、チタンアセチルアセトナート)を4重量部混合し、十分に攪拌した。

[0062] この混合物を厚さ38 μ mのポリエステルフィルム上に、幅8cm、厚さ75 μ mになるように塗工し、130℃で3分間加熱することで硬化させ粘着フィルムを得た。

[0063] (実施例2)

粘着剤組成物(E-1)のかわりに(E-2)使う以外は実施例1と同様にして粘着フィルムを得た。

[0064] (実施例3)

粘着剤組成物(E-1)のかわりに(E-3)使う以外は実施例1と同様にして粘着フィルムを得た。

[0065] (比較例1)

粘着剤組成物(E-1)のかわりに(E-4)使う以外は実施例1と同様にして粘着フィルムを得た。

[0066] (比較例2)

粘着剤組成物(E-5)に、塗布粘度を低下させることを目的としてトルエン50重量部を加え混合した後、オルガチックスTC-100(マツモト交商社製、チタンアセチルアセトナート)を4重量部混合し、十分に攪拌し、実施例1と同様にして粘着フィルムを得た。

[0067] (比較例3)

粘着剤組成物(E-1)のかわりに(E-6)使う以外は実施例1と同様にして粘着フィルムを得た。

[0068] 上記実施例及び比較例で作製した粘着フィルムを25mm幅の短冊状にカットし、表面を280番のサンドペーパーで研磨した25mm幅のステンレス板SUS304被着体に貼り、60分放置後に剥離に要する力を測定した。その際の剥離温度と速度は、

23 °Cで300mm/minとし、剥離角は180度とした。結果を表1に示す。

[0069] [表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
粘着剤組成物	E-1	100					
	E-2		100				
	E-3			100			
	E-4				100		
	E-5					100	
	E-6						100
粘着付与樹脂* ¹		50	50	50	50	50	100
硬化剤* ²		4	4	4	4	4	4
トルエン		—	—	—	—	50	—
粘度 (Pa・s)		280.2	225.6	232.2	279.5	918.4	290.4
粘着力 (N/25mm)		30.6	25.4	26.8	7.6	10.2	9.8

* 1 : YSポリスターS-145 (ヤスハラケミカル社製、テルペンフェノール樹脂)

* 2 : オルガチックスTC-100 (マツモト交商社製、チタンアセチルアセトナート)

[0070] 表1の結果から、本発明の粘着剤組成物は低粘度でかつ優れた粘着力を示すことがわかる。

請求の範囲

- [1] 下記の成分(A)、成分(B)および成分(C)を含有する粘着剤組成物。
 (A) 1分子中に少なくとも1. 3個の加水分解性シリル基を有する数平均分子量1500
 0～100000の加水分解性シリル基含有有機重合体、
 (B) 1分子中に0. 3～1. 3個の加水分解性シリル基を有する数平均分子量500～1
 5000の主鎖が本質的に一般式 $-R^1-O-$ (R^1 は2価のアルキレン基)で示される繰り
 返し単位からなる加水分解性シリル基含有有機重合体、
 (C) 粘着付与樹脂
- [2] 有機重合体(A)の主鎖が本質的に一般式 $-R^1-O-$ (R^1 は2価のアルキレン基)で
 示される繰り返し単位からなる請求項1に記載の粘着剤組成物。
- [3] 加水分解性シリル基含有有機重合体(A)および(B)の主鎖が本質的にポリオキシ
 ポロピレンである請求項1または2に記載の粘着剤組成物。
- [4] 加水分解性シリル基含有有機重合体(A)および(B)の加水分解性シリル基が下記
 一般式(I)で表される請求項1～3のいずれかに記載の粘着剤組成物。

$$-SiX \begin{matrix} R^2 \\ a \end{matrix} \begin{matrix} 3-a \end{matrix} \quad (I)$$

 (式中 R^2 は炭素数1～20の置換もしくは非置換の1価の有機基、Xは加水分解性基
 、aは1、2または3を示す。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001026

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09J171/00, C09J201/10, C09J11/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09J171/00, C09J201/10, C09J11/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2-132174 A (Kaneka Corp.), 21 May, 1990 (21.05.90), Claims; page 3, upper right column to lower right column; page 4, lower left column to page 5, upper right column; page 6, upper left column to page 7, upper right column (Family: none)	1-4
X	JP 60-35069 A (Kaneka Corp.), 22 February, 1985 (22.02.85), Claims; page 2, lower right column to page 3, upper left column & JP 55-56153 A	1-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 March, 2005 (01.03.05)

Date of mailing of the international search report

22 March, 2005 (22.03.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001026

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 59-71377 A (Kaneka Corp.), 23 April, 1984 (23.04.84), Claims; page 2, lower left column to page 3, upper right column & EP 106330 A1 & US 4463115 A	1-4
X	JP 61-116327 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 03 June, 1986 (03.06.86), Claims; page 2, upper right column to lower right column (Family: none)	1-4
X	JP 2003-105303 A (Dia Bond Kogyo Kabushiki Kaisha), 09 April, 2003 (09.04.03), Claims; Par. Nos. [0006] to [0014] (Family: none)	1-4
P,X	JP 2004-115780 A (Cemedine Co., Ltd.), 15 April, 2004 (15.04.04), Claims; Par. Nos. [0026], [0032], [0042] (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09J171/00, C09J201/10, C09J11/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09J171/00, C09J201/10, C09J11/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2005年

日本国登録実用新案公報 1994-2005年

日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2-132174 A (鐘淵化学工業株式会社) 1990. 05. 21, 特許請求の範囲, 第3頁右上欄-右下欄, 第4頁左下 欄-第5頁右上欄, 第6頁左上欄-第7頁右上欄 (ファミリーなし)	1-4
X	JP 60-35069 A (鐘淵化学工業株式会社) 1985. 02. 22, 特許請求の範囲, 第2頁右下欄-第3頁左上欄 & JP 55-56153 A	1-4
X	JP 59-71377 A (鐘淵化学工業株式会社) 1984.	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.03.2005

国際調査報告の発送日

22.3.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

橋本 栄和

4V

8620

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	04. 23, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄—第3頁右上欄 &EP 106330 A1 &US 4463115 A	
X	JP 61-116327 A (積水化学工業株式会社) 198 6. 06. 03, 特許請求の範囲, 第2頁右上欄—右下欄 (ファミリーなし)	1-4
X	JP 2003-105303 A (ダイアボンド工業株式会社) 2003. 04. 09, 特許請求の範囲, 【0006】—【001 4】 (ファミリーなし)	1-4
P, X	JP 2004-115780 A (セメダイン株式会社) 200 4. 04. 15, 特許請求の範囲, 【0026】, 【0032】, 【0042】 (ファミリーなし)	1-4